

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-012145

(43)Date of publication of application : 28.01.1980

(51)Int.Cl.

C09K 11/24
G01T 1/10
// H01S 3/16

(21)Application number : 53-084744

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD
FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1978

(72)Inventor : KODERA NOBORU
EGUCHI SHUSAKU
MIYAHARA JUNJI
MATSUMOTO SEIJI
KATO HISATOYO

(54) CONVERSION OF RADIATION IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To convert radiation image with a sensitivity much higher than the conventional method practically, by using a specific alkaline earth metal fluorohalide.

CONSTITUTION: Radiation after passing through an object is absorbed by a fluorescent substance of formula $(Ba_{1-x}Mx)F_x$ (MII is at least one of Mg, Ca, Sr, Zn and/or Cd; X is Cl, Br, and/or I; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb and/or Er; x or Y is $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.2$). The substance is then excited by electromagnetic waves of visible light of long wavelengths $\geq 500\text{nm}$ and/or infrared rays to emit the accumulated radiation energy as fluorescence, which is detected. Eu, Tb, Ce, and Tm may be preferred as A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—12145

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 11/24
G 01 T 1/10
// H 01 S 3/16

識別記号

庁内整理番号
7003—4H
2122—2G
6655—5F

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 放射線像変換方法

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑮ 特 願 昭53—84744

⑯ 発 明 者 加藤久豊

⑰ 出 願 昭53(1978)7月12日

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 小寺昇

⑲ 出 願 人 大日本塗料株式会社

小田原市中町1—1—1—905

大阪市此花区西九条六丁目1番
124号

⑳ 発 明 者 江口周作

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

小田原市飯泉220—1

南足柄市中沼210番地

㉒ 発 明 者 官原諄二

㉓ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

㉔ 発 明 者 松本誠二

明 細 書

件を消去す数字を要す。

1. 発明の名称 放射線像変換方法

(2) 前記電磁波の波長が1100nm以下で

2. 特許請求の範囲

あることを特徴とする特許請求の範囲第1

(1) 被写体を透過した放射線を、下記一般式
で表わされるアルカリ土類金属弗化ハロゲ
ン化合物系蛍光体の少なくとも1つに吸収せ
しめ、しかる後、この蛍光体を500nm
以上の長波長可視光及び赤外線から選ばれ
る電磁波で励起して、蛍光体が蓄積してい
る放射線エネルギーを蛍光として放出せし
め、この蛍光を検出することを特徴とする
放射線像変換方法。

項記載の放射線像変換方法。

(3) 前記電磁波の波長が500～700nm

であることを特徴とする特許請求の範囲第

1項記載の放射線像変換方法。

(4) 前記電磁波がレーザー光であることを特

徴とする特許請求の範囲第1項または第2

項記載の放射線像変換方法。

(5) 前記レーザー光がHe-N₂レーザー光で

あることを特徴とする特許請求の範囲第3

項記載の放射線像変換方法。

一般式 $(Ba_{1-x}M_x^{II})FX:yA$

ここにM^{II}はMg、Ca、Sr、Znおよび
Cdのうちの少なくとも1つを、Xは
Cl、BrおよびIのうちの少なくとも
1つを、AはEu、Tb、Ce、Tm、
Dy、Pr、Ho、Nd、Yb及びErの
うちの少なくとも1つを、x及びyは
0 ≤ x ≤ 0.6 及び 0 ≤ y ≤ 0.2 なる条

3. 発明の詳細な説明

本発明は放射線像変換方法、さらに詳しくは輝尽性蛍光体を利用した放射線像変換方法に関する。

従来放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真が利用されているが、近年特に地球規模における銀資源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

上述の放射線写真法にかわる方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体のある種のエネルギーで励起して、この蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が考えられている。具体的な方法として蛍光体として熱蛍光性蛍光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いて放射線像を変換する方法が提唱されている（英国特許第1,462,769号および特開昭51-29889号）。

3,859,527号）。この方法は上述の方法のように蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱しなくてもよく、従ってパネルは耐熱性を有する必要はなく、この点からより好ましい放射線像変換方法と言える。しかしながらこの方法に使用される蛍光体としてはわずかにセリウムおよびサマリウム付活酸化ストロンチウム蛍光体（ $SrS:Ce, Sm$ ）、ユーロピウムおよびサマリウム付活酸化ストロンチウム蛍光体（ $SrS:Eu, Sm$ ）、ユーロピウムおよびサマリウム付活酸化ランタン蛍光体（ $La_2O_3S:Eu, Sm$ ）、マンガンおよびハロゲン付活酸化亜鉛・カドミウム蛍光体（ $(Zn, Cd)S:Mn, X$ 、但しXはハロゲンである）等が知られている程度にすぎず、またこれらの蛍光体を用いた方法の感度は著しく低いものであつて実用的な面から感度の向上が望まれている。

本発明は被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後、この蛍光体を可視

特開昭55-12145(2)

この変換方法は支持体上に熱蛍光性蛍光体層を形成したパネルを用い、このパネルの熱蛍光性蛍光体層に被写体を透過した放射線を吸収させて放射線の強弱に対応した放射線エネルギーを蓄積させ、しかる後この熱蛍光性蛍光体層を加熱することによつて蓄積された放射線エネルギーを光の信号として取り出し、この光の強弱によつて画像を得るものである。しかしながらこの方法は蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱するので、パネルが耐熱性を有し、熱によつて変形変質しないことが絶対的に必要であり、従つてパネルを構成する熱蛍光性蛍光体層および支持体の材料等に大きな制約がある。このように蛍光体として熱蛍光性蛍光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いる放射線像変換方法は応用面で大きな難点がある。

一方励起エネルギーとして可視光線および赤外線から選ばれる電磁波を用いる放射線像変換方法もまた知られている（米国特許第

光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出する放射線像変換方法において、感度の著しく高い実用的な放射線像変換方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記方法に使用可能な蛍光体を探索してきた。その結果、下記一般式で表わされるアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を用いれば上記方法は極めて高感度となることを見出し、本発明をするに至つた。

一般式 $(Ba_{1-x}M_x)^{2+}FX:YA$

ここに M^{2+} は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn および Cd のうちの少なくとも1つを、Xは Cl 、 Br および I のうちの少なくとも1つを、Aは Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 及び Er のうちの少なくとも1つを、 x 及び y は $0 \leq x \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数字

を契機とする。

上記一般式において、 A として特に好ましいのは Ba 、 Tb 、 Ce 及び Tm である。

本発明の放射線像変換方法は被写体を透過した放射線を $(Ba_{1-x}, M^{\text{II}}_x)FX:YA$ 蛍光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上である蛍光体に吸収せしめ、しかる後、この蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光を検出することを特徴とする。

本発明の放射線像変換方法を概略図を用いて具体的に説明する。第1図において11は放射線発生装置、12は被写体、13は可視ないし赤外線応答性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、14は放射線像変換パネルの放射線増倍像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、15は放射線像変換パネルより放射された蛍光を検出する光電変換装置

16は15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を提示する装置、18は光源14からの反射光をカットし、放射線像変換パネル13より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。15以降は13からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第1図に示されるように、被写体12を放射線発生装置11と放射線像変換パネル13の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体12の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像(すなわち放射線の強弱の像)が放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収され、これによって蛍光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像(一種の潜像)が形成

される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち500nm以上の長波長可視光線および赤外線から選ばれる電磁波を蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像を蛍光として放射せしめる。この放射される蛍光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によつて画像として再生し画像表示装置17によつてこの画像を表示する。

次に本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネルおよび蓄積像を蛍光として放射せしめるための励起光源について詳しく説明する。

放射線像変換パネルの構造は第2図-(a)に示されるように支持体21とこの支持体21

の片面上に形成された蛍光体層22よりなる。この蛍光体層22は $(Ba_{1-x}, M^{\text{II}}_x)FX:YA$ 蛍光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上からなることは言うまでもない。ここで使用される $(Ba_{1-x}, M^{\text{II}}_x)FX:YA$ 蛍光体は付活剤Aを添加しなくても、放射線照射後500nm以上の長波長可視光線および赤外線的一方または両方である光エネルギーを与えると強い輝光を呈し、本発明の放射線像変換方法に使用出来るが、付活剤Aの含有量(g)が蛍光体の母体 $[(Ba_{1-x}, M^{\text{II}}_x)FX]$ に対しておよそ0~0.2特に 10^{-6} ないし 5×10^{-5} グラム原子である時、輝光強度は著しく強くなり、これらを放射線像変換パネルの蛍光体層とすることによつて特に効率の良い放射線像変換が出来る。また蛍光体母体であるアルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物において、バリウム(Ba)を他のアルカリ土類元素(M^{II})で置換した場合、その置換量(a)が0.6グラム原子を超えると蛍光体の輝光強度が著しく低下し、好

ましくない。実用上は0.5グラム原子以内であることが好ましい。次に放射線像変換パネルの製造法の一例を以下に示す。

まず蛍光体8重電部と硝化綿1重電部とを溶剤（アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液）を用いて混合し、粘度がおよそ50センチストークスの塗布液を調製する。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上に均一に塗布し、一昼夜放置し自然乾燥することによつて約300μの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。支持体としては例えば透明なガラス板やアルミニウムなどの金属薄板等を用いても良い。

なお、放射線像変換パネルは第2図-(b)に示されるような2枚のガラス板等の透明な基板23、24間に蛍光体を挟みこんで任意の厚さの蛍光体層22とし、その周囲を密封した構造のもので良い。

本発明の放射線像変換方法において上述の

500~1100nmの範囲にあり、特に500~700nmが最適励起波長範囲である。本発明の方法に用いられる($Ba_{1-x}M_x$)FX:γA 蛍光体の励起可能な波長範囲は蛍光体の組成によつても若干異なるが、ほぼ500~1100nmの間にあり、最適励起波長範囲は500~700nmである。本発明の方法において蛍光体層に蓄積された放射線エネルギーを蛍光として放出せしめるための励起光源としては500nm以上の長波長可視光線および赤外線的一方または両方が使用出来るが、赤外線で放射される領域のトラップは浅く、退行性（フェーディング）現象が顕著で、従つて情報の保存期間が短かく、実用上は余り好ましくない。例えば画像を得るに際してパネルの蛍光体層を赤外線でスキヤニングして励起し、放射される光を電気的に処理する操作を取り入れることが度々行なわれるが、蛍光体層の全面スキヤニングにはある程度の時間がかかるため、同じ放射線量が照

特開昭55-12145(4)

放射線像変換パネルの蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、500nm以上の長波長可視領域および赤外領域的一方または両方にバンドスペクトル分布をもつた光を放射する光源の他にHe-Neレーザー光(633nm)、YAGレーザー光(1064nm)ルビーレーザー光(694nm)等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合は高い励起エネルギーを得ることが出来る。レーザー光の中でも特にHe-Neレーザー光を用いるのがより好ましい。

第3図は本発明の放射線像変換方法の放射線像変換パネルの蛍光体層に用いられる

BoFBr:Eu 8×10⁻⁶ 蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、波長の異なる光エネルギーを与えた時放射される蛍光の強度変化を示すもの（いわゆる励起スペクトル）であるが、第3図から明らかなように、BoFBr:Eu 蛍光体の場合、励起可能な波長範囲は

と最後の説出し値

8字挿入
射されていても始めの脱出し値にずれが生じる恐れがある。このような理由からも本発明の放射線像変換方法に用いる蛍光体としてはトラップが深く、より高エネルギーの光、すなわちできるだけ短波長の光で効率よく励起されるものがより望ましいが、上述のごとく本発明の方法に用いられる($Ba_{1-x}M_x$)FX:γA 蛍光体は最適励起波長範囲が500~700nmの可視光領域にあり、従つてフェーディングが少なく、蛍光体層に蓄積された放射線潜像の蓄積保存能が高いものである。

また本発明の方法において光エネルギーで励起する際、励起光の反射光と蛍光体層から放射される蛍光とを分離する必要があることと、蛍光体層から放射される蛍光を受光する光電変換器は一般に600nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、蛍光体層から放射される蛍光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布をもつたものが望ましいが、本発明の方法に用い

られる蛍光体はこの条件をも満たすものである。すなわち本発明の方法に用いられる $(Ba_{1-x}M^{II}_x)FX:yA$ 蛍光体はいづれも 500 nm 以下に主ピークを有する発光を示し、励起光との分離が容易で、しかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることが出来る。第4図に $BaFCl:Eu$ 蛍光体に管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、He-Ne レーザー光で励起した時の発光スペクトルを一例として示す。

第1表は本発明の放射線像変換方法の感度を、 $SrS:Eu, Sm$ 蛍光体を用いた従来公知の放射線像変換方法の感度と比較して示すものである。第1表において感度は放射線像変換パネルに管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、これを He-Ne レーザー光で励起し、その蛍光体層から放射される蛍光を受光器（分光感度 S-5 の光電子増倍管）で受光した場合の発光強度で表わしたものであり、 $SrS:Eu, Sm$ 蛍光体を用いた従来公知の方法の感度を 1 とし

た相対値で示してある。

第1表

№	放射線像変換パネルに用いた蛍光体	相対感度
1	$SrS:Eu(10^{-6}), Sm(10^{-6})$	1
2	$BaFCl$	300
3	$BaFCl:Eu(10^{-8})$	1000
4	$BaFCl:Ce(10^{-8})$	500
5	$BaFBr:Eu(8 \times 10^{-6})$	2000
6	$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})FBr:Eu(10^{-8})$	3000
7	$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})FBr:Eu(3 \times 10^{-8})$	3000
8	$BaFBr:Ce(10^{-6}), Tb(10^{-6})$	2500

上記第1表から明らかなように本発明の放射線像変換方法（№2～№8）は従来公知の放射線像変換方法（№1）よりも著しく高感

度である。

以上説明したように本発明は感度の著しく高い放射線像変換方法を提供するものであり従来の放射線写真法にかわる方法としてその工業的利用価値は非常に大きなものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の放射線像変換方法の概略説明図である。

- 11…放射線発生装置 12…被写体
13…放射線像変換パネル
14…光源 15…光電変換装置
16…画像再生装置 17…画像表示装置
18…フィルター

第2図-(a)および(b)は本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルの断面図である。

- 21…支持体 22…蛍光体層
23、24…透明支持板

第3図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $BaFBr:Eu$ 蛍光体の励起スペクトルで

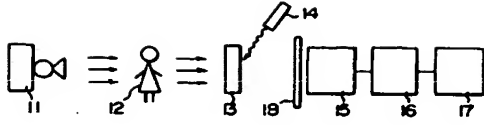
ある。

第4図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $BaFCl:Eu$ 蛍光体の発光スペクトルである。

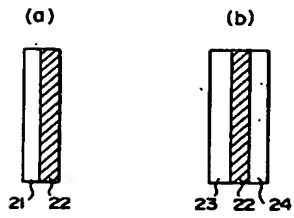
特許出願人 大日本塗料株式会社
富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳田 征史
外1名

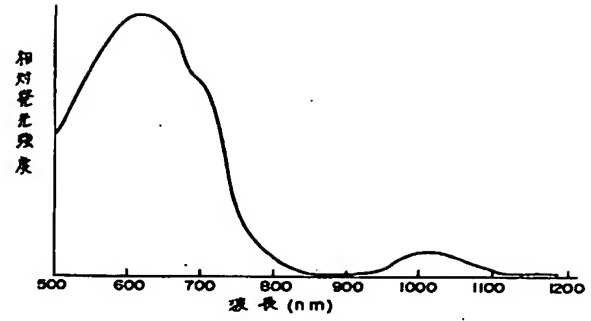
第 1 図



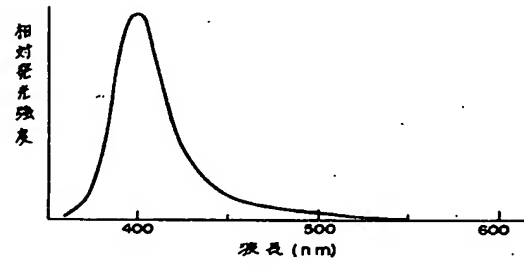
第 2 図



第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.